Zur Kenntniss
der
Reimer-Tiemann'schen Reaction:
Kritische Studien über die Darstellung
von
o.- und p.-Oxybenzaldehyd
und
o.- und p.-Mononitrooxybenzaldehyd.

Ueber Xylidin 1, 2, 4.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doctorwürde
an der
hohen philosophischen Facultät
der
Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen
von

Karl Töbing
aus Uelzen.

Uelzen, 1890.
Druck von L. Mundschenk.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545817_0064

Zur Kenntniss

der

Reimer-Tiemann'schen Reaction:

Kritische Studien über die Darstellung

von

o.- und p.-Oxybenzaldehyd

und

o.- und p.-Mononitrooxybenzaldehyd.

Ueber Xylidin 1, 2, 4.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

an der

hohen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

von

Karl Töbing

aus Uelzen.

Uelzen, 1890.

Druck von L. Mundschenk.

Nachstehende Arbeiten wurden im chemischen Laboratorium der Universität Erlangen ausgeführt.

Es möge mir an dieser Stelle gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Otto Fischer, für die gütige Unterstützung, welche er mir bei der Ausführung dieser Arbeiten zu Theil werden liess, sowie seinem Assistenten, Herrn Dr. A. Blank, unter dessen Leitung nachstehende Arbeiten durchgeführt wurden, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Erlangen, S.-S. 1890.

Karl Töbing.

Einleitung und theoretischer Theil.

Die Synthese von Tiemann und Reimer zur Darstellung von Oxyaldehyden beruht auf der Einwirkung von Chloroform auf Phenole in alkalischer Lösung. Man erhält, wie bekannt, mittelst dieser Methode immer nur geringe Ausbeuten, die sogar bei Innehaltung gleicher Versuchsbedingungen beträchtlich variiren.

Nachstehende Arbeit nun ist in der Absicht unternommen, die Verhältnisse, unter denen grössere resp. geringere Ausbeuten erzielt werden, an der Hand praktischer Versuche des Näheren zu studiren, sowie zur Aufklärung der Reaction nach Möglichkeit beizutragen, da der Vorgang derselben bis heute noch nicht festgestellt ist, obwohl seit der Darstellung des Salicylaldehyds aus Phenol, als des zuerst nach obiger Methode erhaltenen Aldehydes, eine Reihe von anderen Oxyaldehyden in analoger Weise gewonnen worden ist.

Von den verschiedenen Hypothesen, welche in dieser Beziehung aufgestellt worden sind, soll zunächst diejenige von Reimer und Tiemann selbst erwähnt werden. Dieselben nehmen an, dass die aus dem

Chloroform nascirende Formylgruppe COH an Stelle eines H-Atomes des Phenols tritt nach folgender Gleichung:

$$CHCl_3 + C_6H_5OH + 4\,NaOH = C_6H_4 \begin{matrix} ONa \\ COH \end{matrix} + 3\,NaCl + 3\,H_2O.$$

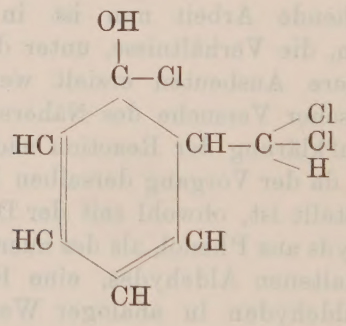
Obige Reaction verläuft in zwei Phasen: zunächst entsteht durch Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Chloroform Ameisensäure:

$$CHCl_3 + 3\,NaOH = HCOOH + 3\,NaCl.$$

Die gebildete Ameisensäure bildet im statu nascendi mit dem Phenol unter Wasserabspaltung Salicylaldehyd:

$$C_6H_5OH + HCOOH = C_6H_4OHCOH + H_2O.$$

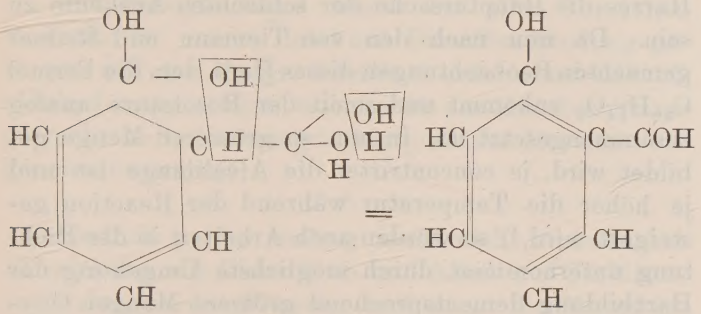
Neben dieser von den Entdeckern formulirten Hypothese mag nunmehr diejenige, welche von Kekulé aufgestellt ist, Erwähnung finden. Derselbe geht von der Annahme aus, dass das Chloroform unter Lösung der doppelten Bindung zum Phenol addirt wird.[1]) Es würde so ein Körper von folgender Konstitution entstehen:



„Denkt man sich die drei Chloratome durch drei Hydroxylgruppen ersetzt und dann zwei Molecüle

[1]) Kekulé IV pag. 34.

Wasser abgespalten, so kommt man zu der Formel des o-Oxybenzaldehydes."



Eine anderweitige, von Anschütz ebenfalls im Kekulé'schen Werke aufgestellte Hypothese geht von folgenden Gesichtspunkten aus:

„Bei der Einwirkung von Natronlauge auf Phenol könnten intermediär die Natriumverbindungen der beiden denkbaren labilen Modificationen des Phenols entstehn, die sich dann unter Abspaltung von Chlornatrium umsetzten.

Die beim Verseifen der zunächst gebildeten Ketoaldehydchloride mit Alkali entstehenden Ketoaldehyde wandeln sich alsdann in die Oxyaldehyde um."[1])

*

Die, wie vorstehend angegebenen Reactionen mögen wohl in der einen oder anderen Form ohne Weiteres von Statten gehn, immerhin aber treten neben gleichzeitiger Bildung von Paraoxybenzaldehyd ein rosolsäureartiges Harz, sowie Orthoameisensäurephenylaether als Nebenproducte auf. Die Ausbeute an Salicylaldehyd bleibt somit, sobald die Reaction nach den Angaben von Tiemann und Reimer ausgeführt wird, gewöhnlich unter 20 % zurück, sinkt

[1]) Kekulé, ibidem.

jedoch oft sogar bei Weitem unter diese Maximalzahl herab, und zwar scheint die Entstehung des rothen Harzes die Hauptursache der schlechten Ausbeute zu sein. Da nun nach den von Tiemann und Reimer gemachten Beobachtungen dieses Harz, dem die Formel $C_{20}H_{14}O_3$ zukommt und somit der Rosolsäure analog zusammengesetzt ist, in um so grösserer Menge gebildet wird, je concentrirter die Alcalilauge ist und je höher die Temperatur während der Reaction gesteigert wird,[1]) so wurden auch Arbeiten in der Richtung unternommen, durch möglichste Umgehung der Harzbildung dementsprechend grössere Mengen Oxybenzaldehyd zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurde zunächst eine Reihe von Versuchen mit NaOH als Alkali angestellt, die grösstentheils bei mässiger Temperatur resp. geringerer Concentration ausgeführt wurden. Dieselben gaben durchweg schlechte Resultate, so dass bis zu einer gewissen Grenze sowohl höhere Temperatur als auch stärkere Concentration zur Bildung des Salicylaldehyds immerhin nothwendig ist.

Eine zweite Reihe von Versuchen wurde von mir angestellt in der Absicht, statt der von Reimer benutzten Hydroxyde des Kaliums und Natriums schwächere Basen zur Reaction zu benutzen. Günstigere Ausbeuten wurden indessen in Folge der Schwerlöslichkeit der betreffenden Phenylate auch hier nicht erzielt mit Ausnahme des Baryumsalzes, bei dessen Anwendung die Ausbeuten der Reimerschen Vorschrift etwa gleichkommen.

Ein anderweitiger Versuch schliesslich hatte den Zweck, anstatt des sonst gebräuchlichen Chloroforms die Einwirkung des Jodoforms kennen zu lernen; doch

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX 826.

auch hier blieb das Resultat hinter den Erwartungen zurück.

Der Salicylaldehyd wurde bei allen Versuchen in Form der reinen trocknen Bisulfitverbindung gewogen und die Menge derselben sodann auf Salicylaldehyd umgerechnet, wobei stets das Mittel mehrerer gemachten Bestimmungen als positives Resultat angenommen wurde.

*

Endlich ist die bislang noch nicht untersuchte Einwirkung von Chloroform und Alkali auf die Nitroverbindungen des Phenols, und zwar die Monoderivate desselben, von mir studirt worden, worüber im anderen Theile dieser Arbeit berichtet werden soll.

Experimenteller Theil.

A. Ueber die Darstellung von o.- und p.-Oxybenzaldehyd nach der Reimer-Tiemann'schen Reaction.

I. Versuche mit Aetznatron.

Versuch 1.

Bei diesem Versuche blieb die Temperatur verhältnissmässig niedrig; dagegen wurde, um die Reaction zu veranlassen, das Reactionsgemisch mittels der Rabe'schen Turbine rasch durcheinander gerührt. Das Chloroform kam möglichst langsam und fein vertheilt zur Verwendung.

*

50,0 Phenol wurden in 10,0 Wasser gelöst und zu einer Lösung von 50,0 Aetznatron in 140,0 Wasser gegeben. Dieses Gemisch wurde in ein Becherglas gebracht und ganz allmählich tropfenweise mittels

eines rechtwinklig gebogenen und am unteren Ende in eine feine Spitze ausgezogenen Tropftrichters 7,5 Chloroform zugelassen, indem zugleich, um das Chloroform sofort in Reaction treten zu lasse, die Rabe'sche Turbine ununterbrochen in Thätigkeit war. Nachdem unter langsamer Erwärmung des Wasserbades bis auf 50° C. die gesammte Menge Chloroform eingetragen war, hatte das anfangs gelbbraune Reactionsgemisch eine braunrothe Färbung angenommen. Dasselbe wurde, da kein freies Chloroform vorhanden war, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf so lange destillirt, als noch Oeltropfen übergingen. Das so erhaltene Destillat, welches Salicylaldehyt und unverändertes Phenol in wässriger Lösung enthielt, wurde im Scheidetrichter mit Aether behandelt und die ätherische Lösung abgehoben. Nachdem im Wasserbade der grösste Theil des Aethers abdestillirt war, wurde das ölartige Gemisch zur Beseitigung des Phenols einer fractionirten Destillation bis auf 182° C. unterworfen. Der Rückstand, aus Salicylaldehyd und Orthoameisensäurephenyläther bestehend, wurde nunmehr mit einer frisch bereiteten, concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron behandelt; nach kräftigem Schütteln schied sich allmählich das Salicylaldehyd-Kaliumbisulfit als eine breiige Masse ab. Dieselbe wurde auf einem Filter gesammelt, abgesaugt, gereinigt und getrocknet. Die Ausbeute war nicht grösser als diejenige, welche nach der Vorschrift von Reimer zur Darstellung des Salicylaldehyds gegeben ist.

Der Wasserdampf-Destillationsrückstand wurde zur Gewinnung des Paraoxybenzaldehyds mit Aether ausgeschüttelt, nachdem zuvor das Harz abfiltrirt war. Der nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende, in gelben Nadeln krystallisirende Paraoxybenzaldehyd wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem

Wasser gereinigt. Die Ausbeute war auch in diesem Falle normal.

Versuch 2.

Zweck des zweiten Versuches war, zu ermitteln, wie sich unter Beibehaltung der in Versuch 1 angegebenen Bedingungen, jedoch bei Anwendung einer höheren Temperatur, die Verhältnisse der Ausbeuten gestalten würden. Es wurde demnach der vorliegende Versuch in analoger Weise ausgeführt, wie der erste, mit dem einzigen Unterschied, dass man das Chloroform erst dann allmählich zufliessen liess, nachdem das Wasserbad in's Sieden gerathen war; dasselbe wurde während der ganzen Operation, welche fünf Stunden in Anspruch nahm, in gelindem Sieden erhalten.

Die Ausbeute sowohl an Salicylaldehyd als an Paraoxybenzaldehyd blieb in diesem Falle hinter den gewünschten Erwartungen zurück; aus diesem Grunde wurde von der ferneren Anwendung der Turbine Abstand genommen.

Versuch 3.

Bei diesem Versuche handelte es sich darum, auf gleiche Molecüle C_6H_5OH und NaOH Ameisensäure in statu nascendi wirken zu lassen; nach der Reimerschen Methode dagegen gelangen auf ein Molecül Phenol stets mehrere Molecüle Alcali zur Anwendung.

*

47,$_0$ Phenol wurden zunächst mit der aequivalenten Menge NaOH, in der zweifachen Menge Wasser gelöst, behandelt. Das so erhaltene, in Lösung befindliche Phenolnatrium, wurde in einem Kolben, der mit doppeltem Rückflusskühler versehen war, gegeben. Die Temperatur des Wasserbades wurde allmählich bis auf 80° gesteigert und diese Temperatur so lange

beibehalten, bis sodann die zur Erzeugung der Ameisensäure berechnete Menge Natronlauge einerseits, sowie die berechnete Menge Chloroform andererseits, eingetragen war, und zwar geschah solches in der Weise, dass durch den einen Kühler mittelst Tropftrichter das Chloroform, durch den anderen dagegen in gleicher Weise die Natronlauge zugelassen wurde. Der Zufluss der beiden Flüssigkeiten zu der in dem Kolben befindlichen Phenolnatriumlösung wurde nun möglichst so geregelt, dass immer nur so viel Natronlauge tropfenweise eingetragen wurde, als andererseits Chloroform in entsprechender Menge zur Bildung von Ameisensäure erforderlich war. Nach Beendigung der Reaction, welche ca. 3 Stunden in Anspruch nahm, wurde das Wasserbad eine Stunde lang im Sieden erhalten.

Das Resultat der Ausbente war folgendes:

Salicylaldehyd $13{,}_{24}$ %.

Paraoxybenzaldehyd $5{,}_{16}$ %.

*

Aus obigem Versuche ergiebt sich, dass die Bildung von Salicyladehyd nicht durchaus von einer grösseren Menge überschüssigen Alcali's abhängig ist, sondern dass die Reaction auch schon dann von Statten geht, wenn nur soviel Alcali angewendet wird, als zur Bildung von Phenolnatrium, sowie andererseits zur Erzeugung der erforderlichen Menge Ameisensäure nöthig ist.

Versuch 4.

Der vierte Versuch schloss sich dem vorhergehenden mit einigen Abänderungen an. Es kamen folgende Mengenverhältnisse in Anwendung:

48 Theile Phenol (gelöst in 10 Theilen Wasser),
60 „ Chloroform,
70 „ Aetznatron, gelöst in
500 Theilen Wasser.

Die im Vergleich zu Versuch 3 verhältnissmässig grosse Wassermenge wurde deswegen angewendet, weil sich nach Tiemann und Koppe[1]) bei der Darstellung des Protocatechualdehyds aus Brenzkatechin, Natriumhydroxyd und Chloroform, die Anwendung einer verdünnten alkalischen Lösung empfiehlt. Es war daher von Interesse zu erfahren, ob auch bei der Darstellung von o.- und p.-Oxybenzaldehyd eine weniger concentrirte Lösung von Alkali eine bessere Ausbeute zur Folge haben würde. Ferner wurde die Abänderung getroffen, zur Zeit immer nur geringe Mengen sämmtlicher Componenten aufeinander einwirken zu lassen. Zu diesem Zwecke wurde so verfahren, dass man zunächst bei einer Temperatur des Wasserbades auf 60° C. 30,0 Aetznatron und 12,0 Chloroform auf 7,0 Phenol einwirken liess, und zwar in der Weise, dass zunächst Phenol und Aetznatron in aequivalenter Menge gemischt wurden, und man zu dieser Lösung allmählich den Rest der 30,0 NaOH durch den einen Rückflusskühler eintrug, während gleichzeitig durch den zweiten Rückflusskühler jene 12,0 Chloroform eingetragen wurden. Inzwischen wurde die Temperatur des Wasserbades langsam bis 75° gesteigert. Sobald diese Temperatur erreicht war, liess man dieselbe durch Entfernung der Flamme bis auf die ursprüngliche von 60° sinken. Nun wurden unter Beibehaltung dieser Temperatur 12,0 Phenol auf einmal zugegossen, und durch den einen Kühler 14,0 Chloroform allmählich mittels Tropftrichter eingetragen, während in gleicher Weise durch den anderen Kühler 12,0 Aetznatron hinzugegeben wurden. Nachdem letzteres, wie auch alles Chloroform zugeflossen war, wurde nunmehr die Temperatur des Wasserbades allmählich auf 75° C. gesteigert, sodann wieder bis auf 60° vermindert, und so fort. In so

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIV 2015.

stetig wechselnder Weise wurden die Gesammtmengen der einzelnen Ingredienzien in Anwendung gebracht und das Gesammtreactionsgemisch sodann noch eine Stunde lang im Wasserbade bei 80° erwärmt. Eine höhere Erhitzung wurde vermieden, weil sich auf Grund des Versuches 3 herausgestellt hatte, dass die Reaction bei höherer Temperatur lebhafter vor sich geht, als im vorliegenden Falle gewünscht wurde. Das Reactionsgemisch war nach und nach von Gelb in Braunroth übergegangen.

Ausbeute an Salicylaldehyd: $11{,}_{94}$ %.
„ „ Paraoxybenzaldehyd: $5{,}_{66}$ %.

*

Obiger Versuch beweist, dass eine verhältnissmässig schwache Concentration ebensowenig, wie die successive Anwendung geringer Mengen der einzelnen Componenten, einen günstigen Einfluss auf grössere Ausbeuten an Oxybenzaldehyden — wie solches, soweit es wenigstens die Concentration betrifft, bei der Bildung von Protocatechualdehyd aus Phenol der Fall ist — nicht auszuüben vermag.

Versuch 5.

Dieser Versuch hatte den Zweck, festzustellen, ob durch möglichste Umgehung der Harzbildung eine grössere Ausbeute an Oxybenzaldehyden erzielt werden kann. Zur Erreichung des vorliegenden Zweckes wurde einerseitt die Natronlauge in möglichst verdünnter Lösung angewendet, sowie die Temperatur auf das äusserste Maass beschränkt. Aus diesem Grunde wurde auch von der Anwendung des Wasserdampfes behufs Trennung der Ortho- von der Paraverbindung Abstand genommen; hierbei wurde zugleich der Zweck verfolgt, auf diese Weise eventuelle Zersetzungen der bereits gebildeten Aldehyde zu vermeiden.

*

In Ausführung des Versuches wurden nachstehende Verhältnisse innegehalten:

5% Phenol,
10% NaOH, gelöst in 100% Wasser,
Chloroform 75%,
Temperatur des Wasserbades 60—65°.
Nach Beendigung der Reaction keine Erhöhung der Temperatur, sondern nur ein einstündiges Digeriren bei 65°.

Die angewandte Menge Phenol, als auch Natriumhydroxyd und Chloroform entspricht der Vorschrift von Reimer, wobei ich die Beobachtung machte, dass schon 60% Chloroform ausreichend sind. Im Uebrigen wurden die angegebenen Mengenverhältnisse deswegen beibehalten, um auf Grund des Resultates ermitteln zu können, ob die nach obigen Principien abgeänderte Reimer'sche Darstellungsweise von Salicyl- und p.-Oxybenzaldehyd sich als zweckmässig erwiese.

*

Behufs Gewinnung der Oxybenzaldelhyde wurde nach beendeter Reaction in der Weise verfahren, dass das Reactionsgemisch mit Aether ausgeschüttelt, und die ätherische Lösung, Salicylaldehyd, Paraoxybenzaldehyd und sämmtliche Nebenproducte enthaltend, durch Verdunsten von dem grössten Theile des Aethers befreit wurde. Es wurde nunmehr mit Kaliumbisulfitlösung so lange kräftig geschüttelt, als noch eine Abscheidung der Doppelverbindung des Salicylaldehyds erfolgte. Die abgeschiedene Krystallmasse wurde abgesaugt, zur Beseitigung des Phenols mit Aether ausgewaschen und das aus Paraoxybenzaldehyd und den Nebenproducten bestehende wässerig-ätherische Filtrat zur Gewinnung der Paraverbindung wie folgt behandelt:

Es wurde im Scheidetrichter die wässerige Schicht, überschüssiges Natriumbilsufit sowie lösliches Para-

oxybenzaldehydnatriumbisulfit enthaltend, abgelassen und die Doppelverbindung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Sodann wurde der frei gewordene Paraoxybenzaldehyd mit Aether aufgenommen, derselbe verdunstet und der erhaltene Aldehyd aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Die Ausbeute kam derjenigen, welche nach der Reimer'schen Darstellungsweise erzielt wird, nicht gleich. Wahrscheinlich wird im vorstehenden Versuche die äusserst verdünnte Natronlauge, sowie die Anwesenheit der mit in Lösung gegangenen Nebenproducte, welche bei dem Ausschütteln mit Natriumbisulfitlösung kaum zu beseitigen waren, von Nachtheil auf die Ausbeute gewesen sein.

Versuch 6.

Der letzte Versuch, welcher mit Natriumhydroxyd als Base angestellt wurde, schloss sich dem vorhergehenden eng an und wurde in analoger Weise ausgeführt. Die anzuwendenden Mengen wurden wiederum der Vorschrift von Reimer und Tiemann entsprechend gewählt und — zum Unterschied von Versuch 5, auch die von Reimer angegebenen Concentrations- und Temperaturverhältnisse beibehalten. Es kamen demnach in Anwendung:

5 % Phenol,
10 % NaOH,
12 % Wasser,
7,5 % Chloroform.

Das Resultat der Arbeit war, dass die Ausbeute an Salicylaldehyd kaum normal ausfiel, dagegen verhältnissmässig viel Paraoxybenzaldehyd erhalten wurde, desgleichen eine grosse Menge Harz, welch' letzteres in Natronlauge gelöst und mit Salzsäure gefällt, nach dem Trocknen gewogen wurde. Hierbei stellte sich heraus, dass die Menge des Harzes etwa 45 % vom

angewandten Phenol betrug. Diese Thatsache dürfte wohl als Beleg für die im Eingange dieser Arbeit ausgesprochene Vermuthung dienen, dass in erster Linie die Harzbildung es ist, welche die geringen Ausbeuten an Oxybenzaldehyden zur Folge hat.

* * *

Bei den nachfolgenden Versuchen II—V handelte es sich darum, festzustellen, wie sich bei Gegenwart von Ameisensäure in statu nascendi die Reactionsfähigkeit des Baryum-, Calcium- und Zinkhydroxyds, sowie des Zinnoxydulnatriums gegenüber dem Phenol in alcalischer Lösung äussern würde und zwar unter Berücksichtigung eines möglichst gleichmässigen gelinden Siedens der betreffenden Reactionsgemische. Hierbei wurden die Mengenverhältnisse im Allgemeinen so gewählt, dass auf 1 Mol. Phenol zwei bis drei Molecüle der Base zur Anwendung gelangten.

*

II. Versuch mit Aetzbaryt.

$30_{,0}$ Aetzbaryt wurden mit $80_{,0}$ Wasser und $5_{,0}$ Phenol vermischt; dieses Gemenge wurde am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und nach und nach $7_{5,0}$ Chloroform tropfenweise hinzugefügt. Die anfänglich braunrothe Flüssigkeit hatte schliesslich eine tiefrothe Färbung angenommen und wurde die Operation nach Verlauf von 6 Stunden beendet. Zur Isolirung der Aldehyde wurde nach der Reimer-Tiemann'schen Methode verfahren.

Die Ausbeute an Salicylaldehyd betrug $12_{,24}$ %.

Diejenige an Paraoxybenzaldehyd betrug $6_{,15}$ %.

Der in Aether gelöste Rückstand an rosolsäureartigem Farbstoff zeigte im vorliegenden Falle gelbbraune Färbung.

*

III. Versuch mit Aetzkalk.

75,0 frisch gepulverten Aetzkalkes wurden mit 950,0 Wasser und 50,0 Phenol vermischt; nachdem dieses Gemenge am Rückflusskühler zum Sieden gebracht war, wurden 75,0 Chloroform tropfenweise hinzugelassen. Auf Zusatz der ersten Tropfen Chloroform nahm das Reactionsgemisch intensiv burgunderrothe Färbung an und behielt dieselbe auch bis zur Beendigung der Operation, welche sechs Stunden währte, in mehr oder weniger ausgesprochenem Maasse bei.

Die Ausbeute war in Folge der Schwerlöslichkeit des Calciumphenylates nur gering.

Die ätherische Lösung des rosolsäureartigen Farbstoffes zeigte intensiv rothe Färbung.

*

IV. Versuch mit Zinkhydroxyd.

100,0 frisch gefälltes Zinkhydroxyd wurden mit 750,0 Wasser und 50,0 Phenol vermischt. Nachdem die Mischung durch ganz allmähliches Erhitzen, um dem „Stossen" des Reactionsgemisches vorzubeugen, zum Sieden erhitzt war, wurden tropfenweise 75,0 Chloroform hinzugefügt. Nach Verlauf von sechs Stunden zeigte es sich, dass das Chloroform nur in aussergewöhnlich minimaler Menge in Reaction getreten war. Es wurde daher das Reactionsgemisch noch zwölf Stunden in gelindem Sieden erhalten. Nach dieser Zeit hatte das anfänglich weisse Reactionsgemisch sehr schwach röthliche Färbung angenommen.

Eine Ausbeute an Aldehyden, sowie an Harz wurde nicht erzielt.

*

V. Versuch mit Zinnoxydulnatrium.

5,0 Phenol wurden mit der für drei Molecüle berechneten Menge Zinnoxydulnatrium in Wasser gelöst, behandelt, und das Wasserbad zum Sieden erhitzt. Allmählich wurden mittelst Tropftrichters durch den Rückflusskühler 7,5,0 Chloroform eingetragen und nach Beendigung der Reaction das Wasserbad noch eine Stunde lang im Sieden erhalten. Das Reactionsgemisch erwies sich frei von Chloroform, hatte dagegen, voraussichtlich in Folge eingetretener Zersetzung des Chloroforms, einen eigenartigen Geruch, der an denjenigen des Knoblauchs erinnert, angenommen.

Die Ausbeute an Salicylaldehyd betrug 4,166 %.
„ „ „ Paraoxybenzaldehyd 3,23 %.

Die Bildung von Harz war eine verhältnissmässig geringe.

*

VI. Versuche mit Jodoform.

Versuch 1.

Es kamen zur Anwendung:
5,0 Jodoform,
6,8,0 Phenolnatrium,
5,0 Aetznatron,
63,0,0 Wasser.

Zur Entwickelung der Ameisensäure aus CHJ_3 und NaOH wäre theoretisch statt der angewandten 5,0 NaOH nur etwa der dritte Theil nöthig gewesen, indessen lag es in der Absicht, bei dem vorliegenden Versuche eine grössere Menge Aetznatron anzuwenden.

In Ausführung des Versuches wurden obige 5,0 Jodoform und 6,8,0 Phenolnatrium mit 15,0,0 Wasser gemischt, das Wasserbad zum Sieden erhitzt und so lange im Sieden erhalten, bis die angegebene Menge Natriumhydroxyd in 48,0,0 Wasser gelöst, tropfenweise

durch den Rückflusskühler eingetragen war. Darauf wurde das Wasserbad entfernt, und nunmehr das Reactionsgemisch über freier Flamme allmählich zum Sieden erhitzt und sodann noch eine halbe Stunde zur völligen Beendigung der Reaction im Sieden erhalten.

Das rothbraune Reactionsgemisch bildete einen Bodensatz von unzersetztem Jodoform. Dasselbe wurde beseitigt und gewogen; die Menge betrug $12,_8$ Gramm. Nunmehr wurde mit Wasserdampf behandelt, das Destillat bestehend aus Salicylaldehyd und Phenol mit Aether ausgeschüttelt und der Salicylaldehyd nach theilweiser Verjagung des Aethers mit Natriumbisulfit gefällt.

Die das Paraoxybenzaldehyd und gebildeten Nebenproducte enthaltende rückständige Flüssigkeit zeigte eine nur geringe theerartige Abscheidung von rosolsäureartigem Farbstoff neben Jod in Jodkalium.

Die Ausbeute an Oxyaldehyden blieb weit hinter den gewünschten Erwartungen zurück und betrug an: Salicylaldehyd $0,_{86}$ %, dagegen an Paraoxybenzaldehyd $1,_{35}$ %.

*

Versuch 2.

Da sich bei dem vorhergehenden Versuche herausgestellt hatte, dass die angewandte Menge Aetznatron zur Zersetzung des Jodoforms nicht ausreichend war, so wurde demnach bei diesem Versuche so lange Aetznatronlösung angewendet, bis alles Jodoform zersetzt war. Indessen war auch in diesem Falle, bei dem im Uebrigen sonst die gleichen Verhältnisse, als bei Versuch 1, beibehalten wurden, die Ausbeute eine sogar noch etwas geringere. Was die Harzbildung betrifft, so erfolgte im vorliegenden Falle kaum eine Abscheidung, während dagegen bei Versuch 1

eine deutliche, wenn auch nur geringe Abscheidung erfolgte.

*

Aus Vorstehendem dürfte sich ergeben, dass die Anwendung des Jodoforms anstatt des Chloroforms behufs Ausführung der Tiemann-Reimer'schen Reaction unthunlich erscheint. Der Grund der schlechten Reactionsfähigkeit des Jodoforms, soweit dessen Gebrauch für den vorliegenden Fall in Betracht kommt, wird voraussichtlich darin zu finden sein, dass das Jodoform unter den gegebenen Verhältnissen, zumal bei Gegenwart von Natriumhydroxyd, verschiedene Umwandlungsproducte liefert, und somit nur in geringen Mengen Ameisensäure entsteht. Somit wurden denn auch die Versuche mit Jodoform nicht weiter fortgesetzt, sowie auch von der beabsichtigten Anwendung des Bromoforms Abstand genommen; vielmehr richtete ich jetzt mein Augenmerk auf die Mono-Nitroverbindungen des Phenols, um dieselben gleichfalls der Tiemann-Reimer'schen Reaction zu unterwerfen.

B. Ueber die Darstellung von

o.- und p.-Mononitrooxybenzaldehyd

nach der Reimer-Tiemann'schen Reaction.

Nach der Reimer-Tiemann'schen Synthese sind bislang eine Reihe von Oxyaldehyden und Aldehydsäuren dargestellt worden; Phenole jedoch, in denen ein anderer Substituent, als die Hydroxylgruppe vorhanden ist, sind bis jetzt noch nicht nach der angegebenen Methode in substituirte Oxyaldehyde übergeführt worden.

Von den zehn theoretisch möglichen Mononitrooxybenzaldehyden sind zur Zeit fünf bekannt, welche durch directe Nitrirung erhalten wurden. [1]) Nach der Reimer-Tiemann'schen Methode können indessen überhaupt nur sechs mononitrirte Oxybenzaldehyde entstehen, von denen drei, und zwar durch Nitrirung des entsprechenden Oxyaldehydes bereits dargestellt worden sind.

Die im Nachstehenden von mir angestellten Versuche haben ergeben, dass aus m-Nitrophenol mit Alkali und Chloroform ein bislang unbekannter Nitrooxybenzaldehyd, wenn auch in äusserst geringer Menge, entsteht.

Aus o-Nitrophenol habe ich unter Berücksichtigung der im vorstehenden Theile dieser Arbeit gemachten Erfahrungen bei Anwendung des gelinder wirkenden Baryts an Stelle von Natrium gleichfalls einen Nitrooxybenzaldehyd erhalten, der mit dem von Mazzara [2]) und Herzfeld [3]) durch Nitrirung von p.-Oxybenzaldehyd erhaltenen m.-Nitro-p.-oxybenzaldehyd identisch ist.

Analog der Bildung von Salicylaldehyd und Paraoxybenzaldehyd wurden auch bei der Darstellung der angeführten Nitrooxybenzaldehyde nach dem Tiemann-Reimer'schen Verfahren nicht allein geringe, sondern verschwindend minimale Ausbeuten erzielt. Um indessen überhaupt zu einem Resultate zu gelangen, ist es durchaus erforderlich, dass stets die in Wasser löslichsten Nitrophenylate zur Verarbeitung kommen, indem der bei Weitem grösste Theil der Salze des Nitrophenols zur Lösung eine verhältnissmässig grosse Menge Wassers benöthigt. Hierdurch

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXII 2341.
[2]) desgl. pag. 2339.
[3]) ibidem.

wird aber entweder gar keine, oder nur Spuren einer Ausbeute — die unter normalen Verhältnissen, wie bereits angegeben, schon an und für sich sehr zu wünschen übrig lässt — erzielt.

Eine weitere Schwierigkeit der Aldehyddarstellung nach obiger Methode liegt ferner darin, dass bekanntermaassen viele Salzverbindungen des Nitrophenols durch einen Ueberschuss von Alcali, welcher zus Darstellung der Oxyaldehyde kaum entbehrt werden kann, unlöslich abgeschieden werden. Aus diesem Grunde ist es nöthig, die concentrirte Nitrophenollösung der betreffenden, gleichfalls concentrirten Lösung von Alcali in langsamem Strahle hinzuzufügen — nicht umgekehrt! — und zwar so lange, bis eine schwache Abscheidung von unlöslichem Phenylate zu erfolgen beginnt; tritt indessen, wie bei der Metaverbindung des Nitrophenols, eine Abscheidung nicht ein, so wendet man zweckmässig von der Base die zwei- bis dreifache Menge mehr an, als theoretisch nöthig ist.

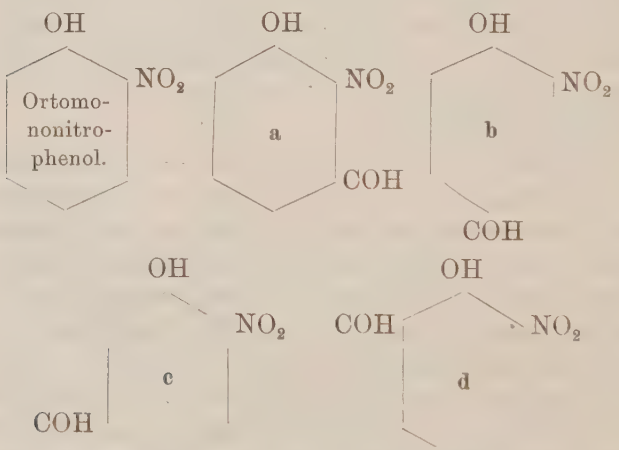
Ferner ist es von Wichtigkeit, zum Zwecke der Ausfällung der erhaltenen Aldehyde mittels einer frisch bereiteten concentrirten Natriumbisulfitlösung, zur Zeit immer nur einige wenige Tropfen derselben der gleichfalls höchst concentrirten aetherischen Lösung des gebildeten Oxyaldehydes zuzusetzen und erst nach jedesmaligem längerem kräftigem Durchschütteln einen weiteren tropfenweisen Zusatz von der Bisulfitlösung zu machen. Gerade in diesem Umstande dürfte der Grund für die so häufig wechselnden Mengen, wie solche beim Salicylaldehyd und dessen Derivate erhalten werden, zu finden sein.

Wenn nun, wie sich aus Nachfolgendem ergeben wird, von mir in einem wie in anderem Falle nur höchst geringe Mengen der gefundenen Aldehyde erhalten wurden, so dürfte dennoch der Zweck meiner

Arbeit erreicht sein, indem es — unbekummert um die höchst minimalen Ausbeuten, welche ich erzielte — für mich sich darum handelte, festgestellt zu haben, dass thatsächlich nach der Reimer-Tiemann'schen Methode Nitrooxybenzaldehyde gebildet werden.

I. Einwirkung von Chloroform
auf
o.-Mononitrophenol und Alkali.

Durch die Theorie können aus Orthomononitrophenol vier isomere Aldehyde entstehen, deren Constitution durch die nachfolgenden Schemata anschaulich gemacht wird:



Von diesen vier theoretisch möglichen Aldehyden kommen nur die Aldehyde b und d in Betracht und zwar deswegen, weil nach der Reimer-Tiemann'schen Methode nur Aldehyde gebildet werden, bei denen die Aldehydgruppe COH sich zur OH-Gruppe entweder in Ortho- oder Parastellung befindet.

In Ausführung dieses Versuches wurde zunächst Aetznatron als Base gewählt. Es kamen folgende Mengenverhältnisse in Anwendung:

40,0 Orthonitrophenol,
120,0 Wasser,
30,0 Chloroform,

Natriumhydroxyd soviel als nöthig, etwas mehr als die auf ein Molecül Nitrophenol berechnete Menge.

Zunächst wurde das Natriumhydroxyd in Wasser gelöst und diese Lösung allmählich so lange dem in Wasser theils gelösten, theils fein suspendirten o.-Nitrophenol hinzugegeben, als ein unbedeutender Niederschlag entstand. Das Wasserbad wurde einige Stunden bis auf etwa 80° C. erwärmt und während dieser Zeit das Chloroform tropfenweise mittels Tropftrichter eingetragen. Nach beendigter Reaction wurde vom überschüssigen Chloroform abdestillirt und nach dem Erkalten das Reactionsgemisch mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, filtrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Nachdem der grösste Theil desselben verdunstet war, wurde unter tropfenweisem Zusatz von Natriumbisulfitlösung kräftig und anhaltend durchgeschüttelt. Der verschwindend kleine Niederschlag von Oxyaldehydbisulfit wurde zur Gewinnung des freien Aldehyds mit Schwefelsäure zersetzt.

Wenngleich ein Resultat erzielt war, welches durch Fuchsinschwefligesäure nachgewiesen wurde, so fiel indessen die Ausbeute bei weitem geringer aus, als ich vorausgesetzt hatte, sodass ich beschloss, von der weiteren Anwendung von Natriumhydroxyd Abstand zu nehmen und mit Baryumhydroxyd einen Versuch anzustellen.

Darstellung von Mononitrooxybenzaldehyd (Schmp. 142).

Nach mehrfach vorgenommenen Versuchen betreffs der anzuwendenden Mengenverhältnisse gelangte ich zu folgenden Zahlen:

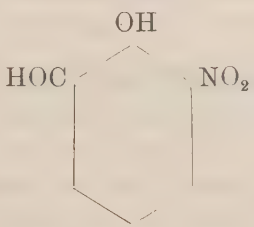
150,0 Baryumhydroxyd,
500,0 Wasser,
38,0 Orthonitrophenol,
50,0 Chloroform.

Die heisse Aetzbarytlösung (150,0 $Ba(OH)_2$ in 350,0 H_2O) wurde so lange zu 38 gr. Orthonitrophenol in 150,0 warmen Wasser gelöst resp. in geschmolzenem Zustande suspendirt, zugesetzt, bis eine schwache Abscheidung erfolgte. Sodann liess ich bei einer Temperatur von 80° C. das Chloroform einwirken, verdunstete nach Beendigung der Reaction den Ueberschuss desselben, versetzte darauf die noch warme Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure bis zur stark sauren Reaction und filtrirte vom abgeschiedenen Harz ab. Das erkaltete Filtrat wurde sodann, um das unzersetzte Nitrophenol sowie den gebildeten Oxybenzaldehyd in Lösung zu bringen, im Scheidetrichter mit Aether behandelt, während das theilweise abgeschiedene Chlorbaryum bis zur Lösung mit kaltem Wasser behandelt und sodann mit Aether gut ausgeschüttelt wurde. Nachdem beide Flüssigkeiten mit einander vereinigt waren, wurde die wässerige Schicht abgelassen, wiederholt mit Aether behandelt und dieser schliesslich fast völlig abdestillirt; nach dem Erkalten wurde der aus Nitrophenol und gebildetem Nitrooxybenzaldehyd bestehende Rückstand noch mit so viel Aether versetzt, als zur Lösung eben ausreichte. Mit frisch bereiteter concentrirter Natriumbisulfitlösung wurde nach und nach so lange behandelt, als nach längerem kräftigerem Durchschütteln noch ein Niederschlag von Nitrooxybenzaldehydnatriumbisulfit entstand. Darauf wurde mehr Natriumbisulfitlösung angewendet, um so unter wiederholtem kräftigem Schütteln die Bildung einer event. leicht löslichen Oxyaldehyddoppelverbindung zu erreichen, wie solche bei der directen Nitrirung von Salicyl-

aldehyd als zwei isomere Nitrosalicylaldehyde thatsächlich erhalten worden.[1]) Ich habe indessen vergeblich nach einer leicht löslichen Aldehydverbindung gesucht und scheint es, dass bei Anwendung der Reimer'schen Reaction auf den vorliegenden Fall nicht mehrere Aldehyde zugleich nebeneinander, sondern immer nur einer entsteht.

Die auf einem Filter gesammelte Aldehydnatriumbisulfitverbindung wurde abgesaugt und durch Nachwaschen mit Aether von dem anhaftenden Nitrophenol befreit; nunmehr wurde die Doppelverbindung behufs Gewinnung von freiem Aldehyd in wenig heissem Wasser gelöst und durch allmählichen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Nach dem Erkalten wurde mit Aether aufgenommen und dieser sodann verdunstet. Schliesslich wurde zum Zweck der Reinigung der Nitrooxybenzaldehyd in der nöthigen Menge heissen Alcohols gelöst, diese Lösung filtrirt und darauf der Aldehyd mit viel Wasser gefällt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt und mit kaltem Wasser nachgewaschen.

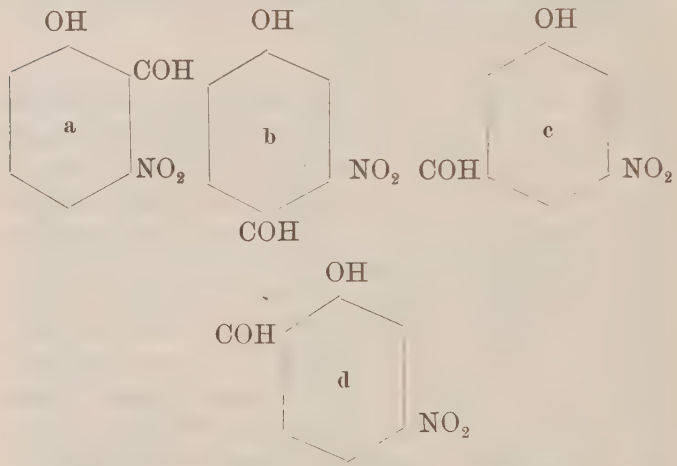
Der so erhaltene Nitrooxybenzaldehyd ist mit der auf anderem Wege bereits von Mazzara und Herzfeld[2]) dargestellten, bei 142° schmelzenden Verbindung identisch, welcher die Formel zukommt:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXII 2339.
[2]) ibidem.

II. Einwirkung von Chloroform auf m.-Mononitrophenol und Alkali.

Aus Metanitrophenol können der Theorie nach vier Aldehyde von folgender Constitution entstehen:



Wie bereits angeführt, können nach der Tiemann- und Reimer'schen Reaction nur Aldehyde gebildet werden, die die Aldehydgruppe in Ortho- oder Parastellung zum Hydroxyl enthalten. Von diesen möglichen Aldehyden a, b und d, die bisher alle unbekannt sind, habe ich einen erhalten, wobei die Frage nach seiner Constitution unbeantwortet bleiben muss.

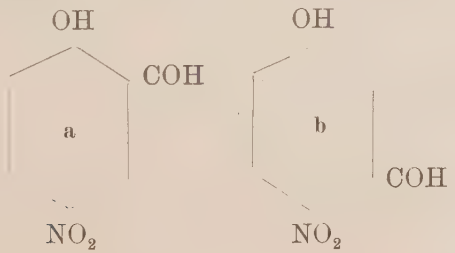
Darstellung von Mononitrooxybenzaldehyd (Schmp. 63°).

20 Gramm m.-Nitrophenol wurden mit 60 Gramm warmen Wasser behandelt und in die Flüssigkeit allmählich eine Lösung von 20% Aetznatron in der gleichen Menge Wasser gelöst, eingetragen. Sodann wurde am Rückflusskühler bei einer möglichst constanten Temperatur von etwa 80° C. die völlig klare, rothbraune Lösung erwärmt und mittels Tropftrichter nach und nach 20 Gramm Chloroform hinzugefügt.

Anfänglich fand eine ziemlich heftige Reaction statt, die indessen bald nachliess. Nach Verlauf von zehn Stunden konnte die Reaction als beendigt angesehen werden, während welcher Zeit die Flüssigkeit dunkelbraune Färbung angenommen hatte. Nach dem Erkalten wurde das Reactionsgemisch mit verdünnter Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, wobei eine sehr bedeutende Harzabscheidung erfolgte; das Harz wurde durch Filtration entfernt und sodann die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt und nunmehr in bekannter Weise weiter verarbeitet. Die nur in verschwindend minimaler Menge erhaltene Aldehyddoppelverbindung schied sich in gelblichen körnigen Klümpchen ab und wurde nach dem Auswaschen mittels verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Nach dem Umkrystallisiren wurde der Nitrooxybenzaldehyd als ein rein weisser Körper in glänzenden Krystallchen erhalten, indessen, wie erwähnt, in so ausserordentlich minimaler Menge, dass ich mich darauf beschränken musste, seine Identität als Aldehyd mittelst Fuchsinschwefligersäure nachzuweisen, welche Reaction in voller Schärfe eintrat. Der so erhaltene, bislang unbekannte Aldehyd hat den Schmelzpunkt 63°.

III. Einwirkung von Chloroform auf p.-Mononitrophenol und Alkali.

Von dem p.-Nitrophenol leiten sich der Theorie nach zwei Aldehyde ab, welche beide bekannt sind. Die Constitution derselben ist die nachstehende:



Von den beiden Aldehyden a und b kann für unsere Zwecke nur der Aldehyd a in Betracht kommen, bei welchem sich die COH-Gruppe zum Hydroxyl in der Orthostellung befindet.

Trotz mehrfach vorgenommener Versuche, den gewünschten Aldehyd zu erhalten, ist mir die Darstellung desselben nicht gelungen. Diese Versuche wurden mit Aetzbaryt als Base vorgenommen und zwar wurden 3% Baryumhydroxyd in 10% heissem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung in 5% Paranitrophenol, welches in Wasser fein suspendirt war, allmählich eingetragen. Bei einer Temperatur von etwa 90^0 trat fast völlig klare Lösung ein, jedoch fand auf Zusatz von Chloroform sofort eine gelbliche Abscheidung statt, die schliesslich die ganze Flüssigkeit breiartig erfüllte. Nachdem etwa zwanzig Stunden am Rückflusskühler erwärmt war, war nicht unerhebliche Lösung eingetreten, die jedoch beim Erkalten fast völlig wieder verschwand. Das Reactionsgemisch, in der üblichen Weise behandelt, lieferte, wie angegeben, ein negatives Resultat.

Ueber Xylidin 1, 2, 4.

Einleitung.

Die Arbeiten über das Xylidin und dessen Derivate reichen zurück bis in das Jahr 1850, und zwar war es Cahours, welcher als der erste diesen bis dahin unbekannten Körper aus den bei 128—130° siedenden Kohlenwasserstoffen des Holzgeistes erhielt.[1]) Nähere Angaben über diesen von Cahours aufgefundenen Körper sind indessen ebensowenig vorhanden, als über das fünf Jahre später von Church aus dem Steinkohlenxylol erhaltene Xylidin.[2]) Im Uebrigen finden sich nähere Angaben über die allmählich fortschreitende Entwickelung der Xylidingewinnung in einem im Jahre 1876 von A. W. von Hofmann verfassten Berichte, betitelt: „Zur Kenntniss der Xylidine.“ [3]) In diesem Berichte referirt von Hofmann zugleich über eigene Erfahrungen und Beobachtungen, die auf Grund eingehender Untersuchungen von ihm gesammelt wurden. Die hier in dem von Hofmann'schen Berichte niedergelegten Arbeiten über das Xylidin im Allgemeinen, wie solche bis zum Jahre 1876 vorgeschritten waren, lassen jedoch kaum einen Zweifel darüber, dass bis zu dieser Zeit die Kenntniss von der Constitution der verschiedenen Isomeren des

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX 1293.
[2]) ibidem.
[3]) ibidem.

Xylidins noch eine recht mangelhafte war; erst Schmitz war einige Jahre später in der Lage,[1]) einige nähere Angaben in dieser Beziehung zu veröffentlichen.

Die in dem erwähnten von Hofmann'schen Berichte angegebenen Arbeiten waren wohl geeignet, die Grundlage zur weiteren Kenntniss des Xylidins zu bilden, wobei die gleichzeitig von Luhmann einerseits, sowie von Fittig, Ahrens und Mattheides andererseits erschienenen Arbeiten nicht unerwähnt bleiben mögen.[2])

Ein im Jahre 1884 von Jacobsen veröffentlichter Bericht [3]) besagt, dass es ihm gelungen sei, chemisch reines Xylidin, und zwar von der Constitution: C_6H_3. $\overset{1.}{CH_3}$. $\overset{2.}{CH_3}$. $\overset{4.}{NH_2}$, wie solches in Ausführung der nachstehenden Arbeit verwendet wurde, zu erhalten; der Schmelzpunkt desselben liegt bei 49°.

Von dieser Zeit an (1884) mehren sich die Arbeiten über das Xylidin in schneller Reihenfolge, so diejenigen von Thöl,[4]) Nölting und Forel,[5]) Grevingk,[6]) Schaumann [7]) u. a. m., sodass nunmehr nicht allein sämmtliche sechs von der Theorie vorgesehenen isomeren Xylidine bekannt sind, sondern auch Methoden zu ihrer Reingewinnung existiren; dieselben sind sämmtlich mit Ausnahme des 1, 2, 4 Xylidins, eines festen Körpers, Flüssigkeiten, deren Siedepunkte zwischen 212° und 226° liegen.

---

[1]) Annal. d. Chem. 193, pag. 177 u. flgd.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. IX 1299.
[3]) Desgl. XVII 159 u. flgd.
[4]) Desgl. XVIII 362 und XVIII 2562.
[5]) Desgl. XVIII 2671.
[6]) Desgl. XVII 2430.
[7]) Desgl. XI 1537.

Von den Verbindungen des 1, 2, 4 Xylidins ist zur Zeit kaum etwas bekannt; ausser einigen von mir im Nachstehenden des Näheren beschriebenen Reactionsproducten desselben ist mit Einschluss der angeführten Arbeit von Jacobsen nur diejenige von E. Nölting und B. Pick erschienen. Dieselben[1]) führten das 1, 2, 4 Xylidin in salpetersaures Diazoxylol über und stellten aus diesem das bei 126—127 ° schmelzende Dinitroxylenol dar, dessen Verhalten zu einigen Metallsalzen als $BaCl_2$, $CuSO_4$, $CaCl_2$, $AgNO_3$ etc. von ihnen näher studirt wurde.

Wenn somit bislang relativ wenig über Xylidin-Derivate und speciell diejenigen des 1, 2, 4 Xylidins gearbeitet worden ist, so ist diese Thatsache wohl dem Umstande zuzuschreiben, dass es einer gewissen Zeit bedurfte, um praktische Methoden zur Reingewinnung und Trennung der isomeren Xylidine ausfindig zu machen. Herr Professor Fischer stellte mir gütigst eine Quantität 1, 2, 4 Xylidin zur Verfügung, um dessen Reactionsfähigkeit einigen organischen Körpern gegenüber zu prüfen.

Experimenteller Theil.

1. Condensation mit Benzaldehyd.

Benzyliden-Xylidin 1, 2, 4.

Aequivalente Mengen Xylidin und Benzaldehyd wurden mit einander gemischt und kurze Zeit sich selbst überlassen. Unter Abscheidung von Wasser trat bald Lösung der Componenten ein. Das gelb-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXI 3158/59.

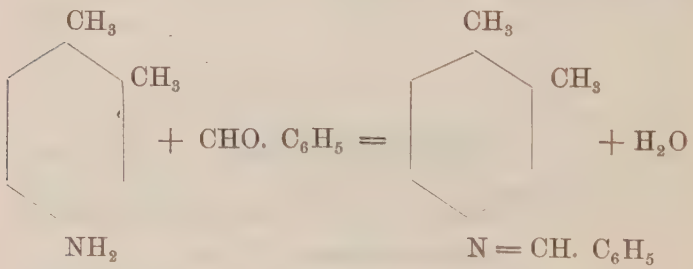
roth gefärbte Reactionsproduct wurde, um die Reaction völlig zu Ende zu führen, kurze Zeit vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten setzte ich die nöthige Menge Aether hinzu und erhielt nach dessen Verdunstung das gewünschte Condensationsproduct, welches aus Ligroin umkrystallisirt wurde. Man bekommt auf diese Weise den Körper in zusammenhängenden nadelförmigen Krystallcomplexen, die sich fettig anfühlen, und büschelig strahlig-krystallinisches Gefüge besitzen.

Zerrieben liefert das Präparat ein matt weisses Pulver, welches beim Liegen an der Luft schwach grünliche Färbung annimmt.

Das Benzyliden-Xylidin 1, 2, 4 ist äusserst leicht löslich in Ligroin und Aether, ferner auch löslich in Alcohol, sowie in Chloroform und Benzol.

Der Schmelzpunkt liegt bei 43°.

Der Verlauf der Reaction wird durch die nachstehende Gleichung anschaulich gemacht:



Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,177 gr. Substanz gaben 0,558 CO_2 und 0,116 H_2O, entsprechend 85,87 % C und 7,28 % H.

0,218 gr. Substanz gaben 13,5 ccm. N. bei einem Druck von 741 mm, und einer Temperatur von 18° C., entsprechend 6,92 % N.

Berechnet für $C_{15}H_{15}N$:	Gefunden:
85,64 % C.	85,87 % C.
7,17 % H.	7,28 % H.
6,69 % N.	6,92 % N.

* * *

2 Condensation mit Salicylaldehyd.

O.-Oxybenzyliden-Xylidin 1, 2, 4.

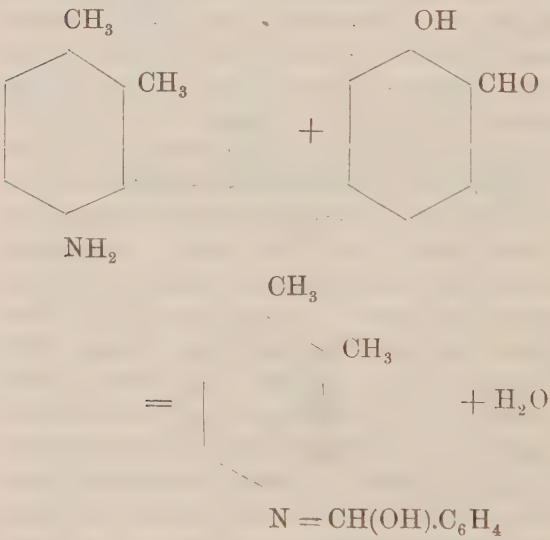
Aequivalente Mengen Salicyl-Aldehyd und Xylidin wurden zusammengegeben, wobei unter gelinder Wärmeentwickelung eine trübe gelbliche, mit Wassertröpfchen durchsetzte Flüssigkeit entstand. Die Reaction, welche im Wasserbade beschleunigt wurde, ging äusserst glatt und schnell von Statten, indem sehr bald die theilweise Abscheidung eines gelblichen Krystallmehles erfolgte. Auf Zusatz von Aether trat völlige Klärung des Reactionsgemisches ein. Das nach dem Verdunsten des Aethers resultirende Product bildete eine fein zertheilte Krystallmasse von intensiv gelber Farbe; ein Theil des so erhaltenen Körpers aus Benzol umkrystallisirt, lieferte warzenförmige Krystallcomplexe. Ein anderer Theil wurde mit absolutem Alcohol behandelt; in diesem Falle ging die Lösung nicht so schnell von Statten, musste vielmehr durch gelindes Erwärmen erst herbeigeführt werden. Nach dem Verdunsten des Alcohols fiel das o.-Oxybenzyliden-Xylidin 1, 2, 4 mikrokrystallinisch aus, wurde aus einem Gemisch von Benzol und absolutem Alcohol umkrystallisirt und bildete so kleinere, gleichsam perlenschnurartig an einander gereihte Krystallconglomerate. — Das Präparat von ursprünglich hellgelber Farbe erhält an der Luft bald einen röthlichen Anflug und bildet zerrieben ein leichtes, lockeres Pulver.

Der Schmelzpunkt liegt bei 77—78°.

Uebergiesst man das o.-Oxybenzyliden-Xylidin 1, 2, 4 mit concentrirter Schwefelsäure, so löst sich dasselbe, zumal bei gelindem Erwärmen mit grünlich gelber Farbe, welche indessen beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet. Mit verdünnter Salzsäure behandelt, wird das Präparat in kurzer Zeit gleichfalls zersetzt.

Das o.-Oxybenzyliden-Xylidin 1, 2, 4 ist kaum löslich in heissem Ligroin, leicht löslich dagegen in Aether und Benzol, sowie auch löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, weniger reichlich löslich in heissem Alcohol.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,166 gr. Substanz gaben 0,493 gr. CO_2 und 0,0915 gr. H_2O, entsprechend 80,09 % C. und 6,21 % H.

0,1455 gr. Substanz gaben 8,1 ccm. N. bei einem Druck von 741 mm und einer Temperatur von 18° C., entsprechend 6,26 % N.

Berechnet für $C_{15}H_{15}NO$:	Gefunden:
80 % C.	80,09 % C.
6,66 % H.	6,21 % H.
6,02 % N.	6,26 % N.

* * *

3. Condensation mit m.-Nitrobenzaldehyd.

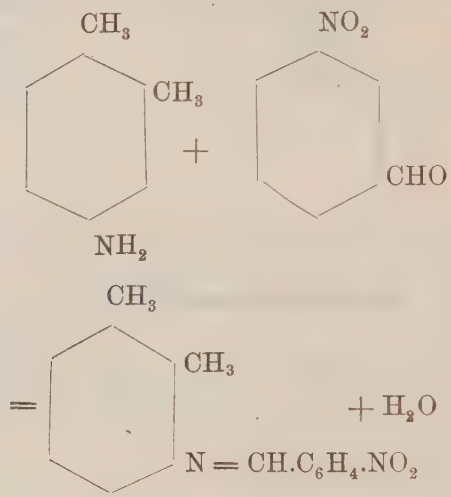
M.-Nitrobenzyliden-Xylidin 1, 2, 4.

Gleiche Melecüle Xylidin und m.-Nitrobenzaldehyd wurden mit einander gemischt, bei welcher Operation sofort Abspaltung von Wasser und somit Reaction eintrat. Im Wasserbade wurde erwärmt und gelang es erst bei höherer Temperatur, die Reaction voll und ganz in der gewünschsen Weise durchzuführen. Das so erhaltene Reactionsgemisch war von gelb-röthlicher Farbe und wurde mit der nöthigen Menge absolutem Alcohol bis zur Lösung behandelt. Der nach dem Verdunsten des Alcohols erhaltene Körper wurde aus heissem Ligroin umkrystallisirt und bildet schwach gelblich gefärbte, lange schmale Prismen.

Das m.-Nitrobenzyliden-Xylidin 1, 2, 4 ist in Benzol, wie auch in Chloroform leicht löslich; von heissem Alcohol, sowie heissem Ligroin wird es gleichfalls mit Leichtigkeit gelöst, desgleichen von Aether und Schwefelkohlenstoff. — Aus heissem Alcohol krystallisirt der Körper weniger gut, am besten aus heissem Ligroin oder Benzol. Das aus dem einen oder anderen Lösungsmittel umkrystallisirte Präparat ist rein weiss, nimmt jedoch sehr schnell einen Stich in's Gelbliche an.

Der Schmelzpunkt liegt bei 99°.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,1745 gr. Substanz gaben 0,4525 gr. CO_2 und 0,089 gr. H_2O, entsprechend 70,7 % C. und 5,51 % H.

0,2795 gr. Substanz gaben 27,2 ccm. N. bei 376 mm. Druck und einer Temperatur von 18° C., entsprechend 10,87 % N.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
70,86 % C.	70,71 % C.
5,51 % H.	5,67 % H.
11,02 % N.	10,87 % N.

P.-Nitrobenzyliden-Xylidin 1, 2, 4.

In gleicher Weise lässt sich auch der p.-Nitrobenzaldehyd mit Xylidin condensiren; es findet indessen entgegengesetzt der Condensation mit m.-Nitrobenzaldehyd beim einfachen Zusammenreiben der genannten beiden Körper kaum eine Reaction statt, dagegen wird schon bei geringer Wärme das Re-

actionsgemisch viel leichter flüssig, als dieses bei der Condensation mit der Metaverbindung des Nitrobenzaldehyds der Fall ist. Das erhaltene ursprünglich rothe Reactionsproduct in der nöthigen Menge absolutem Alcohol gelöst, liefert nach dem Verdunsten desselben aus Benzol umkrystallisirt einen Körper von gelber Farbe, welcher glänzende, dem rhomboidischen System angehörende Krystalle bildet.

Das p.-Nitrobenzyliden-Xylidin 1, 2, 4 ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, sowie in Schwefelkohlenstoff und Aether, weniger gut löslich dagegen in heissem Alcohol; in Ligroin ist es zum Unterschied von der Metaverbindung so gut wie unlöslich.

Der Schmelzpunkt liegt bei 117°.

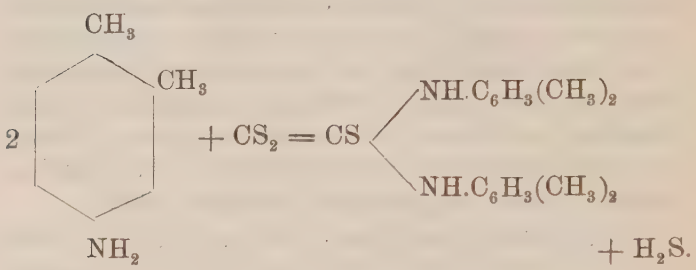
* * *

4. Einwirkung von Schwefelkohlenstoff.

Dixylylsulfoharnstoff.

Gleiche Gewichtstheile Xylidin, Alcohol und Schwefelkohlenstoff wurden in einem Kolben zusammengegeben, wobei sofortige Lösung eintrat. Eine bei gewöhnlicher Temperatur stattfindende Einwirkung konnte nicht beobachtet werden; es wurde sodann längere Zeit — etwa zehn Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Während dieser Zeit fand keine äusserlich wahrnehmbare Reaction statt; beim Erkalten jedoch resultirte eine bräunliche Masse von mehr oder weniger strahlig krystallinischem Gefüge, indem zugleich ein intensiver Geruch nach Schwefelwasserstoff nicht zn verkennen war. Nachdem von dem überschüssigen Schwefelkohlenstoff abdestillirt war, wurde der erhaltene Körper aus verdünntem heissen Alcohol umkrystallisirt. Man erhält so feine weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 156°.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Das so erhaltene Product ist demnach zu bezeichnen als „Dixylylsulfoharnstoff"; derselbe ist löslich in Chloroform, heissem Benzol und heissem Alcohol, unlöslich dagegen in Aether.

Die Analyse lieferte folgende Werthe:

0,153 gr. Substanz gaben 0,4045 gr. CO_2 und 0,0992 gr. H_2O, entsprechend 72,09 % C. und 7,20 % H.

0,280 gr. Substanz gaben 24,3 ccm. N. bei einem Druck von 742 mm. und einer Temperatur von 17° C., entsprechend 10,14 % N.

0,2155 gr. Substanz gaben 0,1745 gr. $BaSO_4$, entsprechend 11,09 % S.

Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2S$:	Gefunden:
71,83 % C.	72,09 % C.
7,04 % H.	7,20 % H.
9,86 % N.	10,14 % N.
11,26 % S.	11,09 % S.

* * *

5. Darstellung von Xylolazonaphtol.

A) Xylolazo-β-naphtol.

Die Darstellung des Xylolazo-β-naphtols wurde in der Weise ausgeführt, dass bei Gegenwart freier Salzsäure ein Molecül salzsaures Xylidin in ziemlich

concentrirter Lösung unter guter Abkühlung mit der berechneten Menge Natriumnitrit, in der fünffachen Menge Wasser gelöst, diazotirt wurde.

Das auf diese Weise erhaltene und in Lösung befindliche Diazoxylolchlorid wurde mit Wasser verdünnt, allmählich zu einer kalt gehaltenen Lösung von einem Molecül β-Naphtol in Alcohol gegeben. Es schied sich so in dem Diazotirungsgemische ein Körper in Form von schwach gelblich gefärbten Flocken ab. Erst nach Zusatz von Natronlauge fiel sodann das o-Xylolazo-β-naphtol als schön roth gefärbte Verbindung aus.

Wird anstatt einer alcoholischen β-Naphtollösung Naphtolnatrium in alcalischer Lösung angewendet, so scheidet sich in Folge des überschüssig vorhandenen Alcalis der Farbstoff ohne Weiteres ab.

Der Umstand, dass die vorliegende β-Verbindung des Azofarbstoffes erst nach Zusatz von Natriumhydroxyd unlöslich abgeschieden wird, während, wie später noch angeführt werden wird, die α-Verbindung ohne Zusatz von Alcali — mit welchem dieselbe sogar eine in Wasser lösliche Verbindung eingeht — erhalten wird, findet nach Liebermann in der Verschiedenheit der Azotirungsfähigkeit der beiden Naphtole seine Erklärung, indem „die schwierigere Bildung der β-Naphtolfarbstoffe darauf beruht, dass der Diazorest im β-Naphtol keine ihm hauptsächlich zusagende Parastellung offen vorfindet, und daher in die Orthostellung zu treten gezwungen ist.“ [1])

Der nach der angegebenen Methode als schön roth gefärbte Verbindung erhaltene Azofarbstoff wurde mit Wasser nachgewaschen und aus heissem Alcohol umkrystallisirt. Aus diesem Lösungsmittel erhält man das Xylolazo-β-Naphtol in zusammenhängenden

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVI 2585.

Blättchen, welche aus feinen, goldglänzenden rothen Nadeln bestehen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 145°.

Das Xylolazo-β-naphtol ist in concentrirter Salzsäure mit rother, mehr oder weniger violetter Farbe löslich; beim Erwärmen tritt die Färbung noch deutlicher hervor. Verdünnt man die Lösung mit Wasser, so nimmt dieselbe gelblich-rothe Färbung an und zeigt schwache Fluorescenz. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper zumal in der Wärme mit violetter, Eisessig dagegen mit rothgelber Farbe. Die mit Wasser verdünnten Lösungen scheiden bald den Farbstoff wieder ab.

In Benzol, Chloroform, Aether und Ligroin ist das Xylolazo-β-naphtol mit Leichtigkeit löslich; desgleichen in heissem Alcohol. In kalter Natronlauge ist der Körper unlöslich; beim Erhitzen wird derselbe von dem Alcali nur in minimalster Menge gelöst.

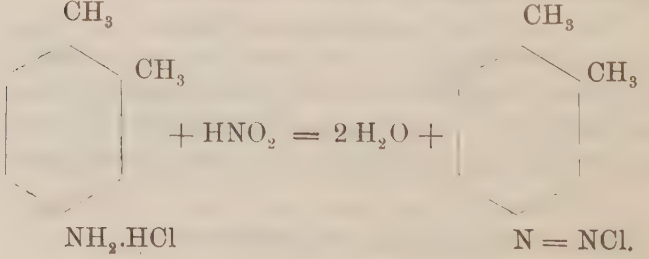
Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,0905 gr. Substanz gaben 0,2606 gr. CO_2 und 0,0512 gr. H_2O, entsprechend 78,45 % C. und 6,25 % H.

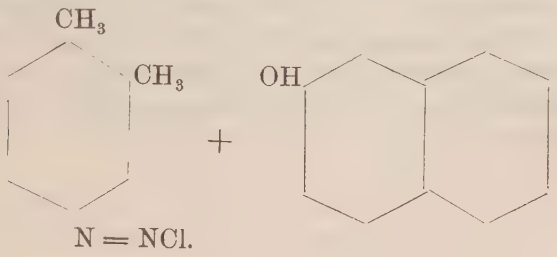
0,184 gr. Substanz gaben 16,5 ccm. N. bei 737 mm. Druck und einer Temperatur von 19° C. entsprechend 10,05 % N.

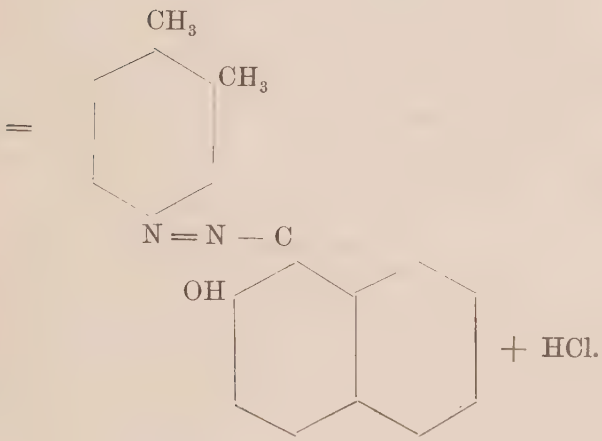
Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2O$:	Gefunden:
78,26 % C.	78,45 % C.
5,79 % H.	6,25 % H.
10,14 % N.	10,05 % N.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



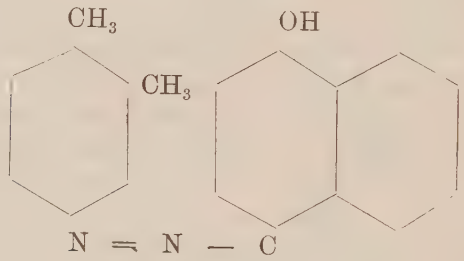
Das so gebildete Diazoxylolchlorid giebt mit β-Naphtol Xylolazo-β-naphtol:





B) Xylolazo-α-naphtol.

In gleicher Weise lässt sich das Xylolazo-α-naphtol darstellen; da jedoch, worauf des Näheren schon eingegangen ist, das α-Naphtol betreffs der Azotirungsfähigkeit von dem β-Naphtol verschieden ist, so bedurfte es nicht erst des überschüssigen Alcalis, sondern es ging aus bekannten Gründen die Farbstoffbildung schon ohne Zusatz von Natronlauge vor sich. Das so erhaltene Product wurde aus Alcohol, in welchem es leicht löslich ist, umkrystallisirt.

Das Xylolazo-α-naphtol ist durch den höheren Schmelzpunkt, als auch durch die Löslichkeit in Natronlauge von der β-Verbindung unterschieden.

Bekanntermaassen tritt bei den Azo-α-naphtolfarbstoffen der Diazorest in die Parastellung; es kommt demnach dem 1, 2, 4-Xylolazo-α-naphtol folgende Formel zu: